

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09142945 A**

(43) Date of publication of application: **03.06.97**

(51) Int. Cl.

**C04B 35/66**  
**F27D 1/00**

(21) Application number: **07309405**

(22) Date of filing: **28.11.95**

(71) Applicant: **HARIMA CERAMIC CO**  
**LTDNIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **TSUTSUI KOJI**  
**KANEGAE YASUNORI**  
**SUZUKI TAKASHI**  
**YOSHIMOTO TOSHIKAZU**

**(54) PREPARED. UNSHAPED REFRACTORIES FOR LINING VESSEL FOR MOLTEN IRON AND LINING STRUCTURE OF VESSEL FOR MOLTEN IRON FORMED BY USING THE SAME**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an excellent service life by compounding refractory aggregate contg. agalmatolite, SiC and alumina, volatile silica, metallic fibers consisting of steel and/or stainless steel and a binder.

**SOLUTION:** The refractory aggregate contg. 12 to 60wt.% (hereafter %) agalmatolite, 3 to 40% SiC and 10 to 85% alumina selected from sintered alumina, bauxite, etc., is used. Next, 100% refractory aggregate, outer 1 to 6%

volatile silica, such as silica flowers, outer 1 to 5% metallic fibers consisting of the steel fibers or stainless steel contg. about 0.5 to 5% Al and having about 0.1 to 2mm diameter and about 5 to 40mm length and the binder selected from alumina cement, silica gel, etc., are compounded. If necessary, a hardener, a dispersant, such as condensed phosphate, dry, crack preventive agent, such as Al powder, and carbon selected from petroleum pitch, natural or artificial graphite, etc., are compounded at outer 10% therewith. The prepared unshaped refractories for lining of the vessel for molten iron for preventing the occurrence of crack and peeling are thus obtd.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-142945

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/66			C 0 4 B 35/66	T P Q N
F 2 7 D 1/00			F 2 7 D 1/00	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-309405	(71) 出願人	000111683 ハリマセラミック株式会社 兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月28日	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
		(72) 発明者	筒井康志 大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式 会社大分製鐵所内
		(72) 発明者	鐘ヶ江 安則 大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式 会社大分製鐵所内
		(74) 代理人	弁理士 本多 小平 (外3名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶銑容器内張り用不定形耐火物とそれを用いた溶銑容器の内張り構造

(57) 【要約】

【課題】 炭化珪素、炭素の配合による亀裂発生防止や、スラグ・銑鉄の侵入防止を図る溶銑鍋等溶銑容器の内張り用不定形耐火物を提供する。

【解決手段】 ロー石12～60wt%、炭化珪素3～40wt%、アルミナ10～85wt%を含む耐火骨材100wt%と、揮発シリカ外掛け1～6wt%、銅および/またはステンレス鋼の金属ファイバー外掛け1～5wt%および結合剤を配合した溶銑容器内張り用不定形耐火物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ロー石12～60wt%、炭化珪素3～40wt%、アルミナ10～85wt%を含む耐火骨材100wt%と、揮発シリカ外掛け1～6wt%、鋼および/またはステンレス鋼よりなる金属ファイバー外掛け1～5wt%および結合剤を配合したことを特徴とする溶銑容器内張り用不定形耐火物。

【請求項2】ステンレス鋼ファイバーがAlを0.5～5wt%含有する請求項1記載の溶銑容器内張り用不定形耐火物。

【請求項3】耐火骨材100wt%に対し、さらに炭素を外掛け10wt%以下を配合した請求項1または2記載の溶銑容器内張り用不定形耐火物。

【請求項4】請求項1、2または3記載の不定形耐火物をもって溶融金属容器を内張りし、更にその表面に酸化防止剤を被覆した溶銑容器の内張り構造。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶銑容器の内張りを使用される不定形耐火物とそれを用いた溶銑容器の内張り構造に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】溶銑予備処理の定常化による操業の過酷化や、寿命延長の要望に対応するため、近年、溶銑容器は、主にアルミナ-SiC-C系やロー石-アルミナ-SiC-C系の煉瓦で内張りされるようになった。しかし、築炉作業の省力化や、継ぎ足し工法の採用による炉材原単価の低減の要請に伴って、溶銑鍋等の溶銑容器でも、煉瓦に替わって不定形耐火物の適用が検討されている。

【0003】溶銑容器内張り用として、特開平2-141445号あるいは特開平4-89362号にロー石-炭化珪素-炭素-アルミナ質の不定形耐火物が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】溶銑容器の内張りを不定形耐火物によって形成する場合、不定形耐火物の乾燥過程や使用時の亀裂発生を防止することが重要である。これは溶銑は溶鋼に比べ粘性係数が小さく、また融点が高いため、内張り材に亀裂が生成した場合、この亀裂を介して内張り内に深く侵入するいわゆる地金差しが生じ易いためである。そして、この地金差しによって湯漏れ事故にいたる場合もある。

【0005】従って、溶銑鍋等溶銑容器の内張り用不定形耐火物は、炭化珪素、炭素の配合により亀裂発生の防止や、スラグ・鉄鉄の侵入防止を図っているが、十分なものではない。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ロー石12～60wt%、炭化珪素3～40wt%、アルミナ10～

85wt%を含む耐火骨材100wt%と、揮発シリカ外掛け1～6wt%、鋼および/またはステンレス鋼の金属ファイバー外掛け1～5wt%および結合剤を配合した溶銑容器内張り用不定形耐火物である。

【0007】溶銑鍋等溶銑容器は1日に数回から数10回溶銑の受け払いを繰り返す。これに伴い溶銑容器内張りは温度の上昇・下降を繰り返すが、温度下降時に収縮しようとするため稼働面側には引張り応力が発生し、この応力が耐火物の組織強度より大きくなると亀裂が生じる。

【0008】この亀裂を防止するには内張り材に残存膨張性を付与することが有効ことが知られている。ロー石中のシリカ(SiO<sub>2</sub>)成分の一部は石英の形で存在するが、この石英は加熱によって約1250℃でクリストバライトに変態する。この変態は約600℃付近で生じる石英のα型からβ型への変態と異なり不可逆的で、体積膨張を伴うため、ロー石を添加することで内張りに残存膨張性を付与することができる。また、ロー石は1400℃前後の高温域でクリープ変形しやすい特性を有しており、冷却過程で亀裂が生じたとしても加熱時の膨張によって修復され、亀裂を中心とした迫り割れが生じることもないし、膨張による組織の弛みも生じにくい。

【0009】一方、溶銑容器の乾燥・予熱時は内張りが変態膨張が生起する温度より低い領域で加熱され、内張りに残存膨張性が付与されない。このため、冷却過程では内張りが収縮し、稼働面側に大きな引張り応力が発生して亀裂が生じる。この亀裂は溶銑容器の繰り返し使用によって拡大し、内張りの剥離を招く。

【0010】不定形耐火物の亀裂および剥離の防止法の一つとして、金属ファイバーの添加が効果的であることが知られている。これは、金属ファイバーが不定形耐火物のマトリックス部に分散存在することで亀裂を抑制し、また亀裂が生じても剥離しないように不定形耐火物組織を繋ぎ止めるためである。

【0011】しかし、アルミナ質やアルミナ-シリカ質の不定形耐火物では、金属ファイバーの膨張収縮率が不定形耐火物のそれより大きく、加熱冷却時に両者の膨張収縮挙動に不一致が生じ、金属ファイバーと不定形耐火物マトリックスとの絡みが悪くなって金属ファイバーが効果的に機能しない。本発明は、ロー石と金属ファイバーを組み合わせることでこの問題点を解決したものである。

【0012】図1はロー石、電融アルミナ、ボーキサイト、金属ファイバー(SUS304ステンレス鋼ファイバー)について、その熱膨張率を示したものであるが、電融アルミナ、ボーキサイトは金属ファイバーに比べかなり低膨張率である。これに対しロー石は、その成分中の石英が約600℃付近で可逆的に変態し、この変態が加熱時に膨張して、金属ファイバーに近い膨張収縮を示

す。その結果、本発明はロー石の配合で、不定形耐火物の1000℃程度までの膨張率を金属ファイバーとほぼ同等とすることで、金属ファイバーとマトリックスとの絡みが良く、亀裂および剥離の発生を防止することができる。

【0013】図2は、後述する表2に示した実施例2の配合組成を有する不定形耐火物と、表3に示した比較例1の配合組成を有する不定形耐火物のそれぞれにおいて、金属ファイバーの添加量と耐スポール性との関係を示したグラフである。この結果からも明かなように、ロー石を配合しない比較例1の不定形耐火物Bでは、金属ファイバーを添加しても耐スポール性改善の効果が顕著なものではない。

【0014】これに対し、ロー石を特定量配合した実施例2の不定形耐火物Aでは、金属ファイバーの添加によって耐スポール性が格段に向上しており、本発明の効果が確認された。

【0015】

【発明の実施の形態】ロー石はパイロフィライト、セリサイト、カオリンおよび石英を主に含有した天然原料である。本発明の不定形耐火物において、その割合は、12wt%未満では残存膨張性、易クリープ性が不足し、亀裂防止の効果が劣る。60wt%を超えると耐食性が低下する。

【0016】炭化珪素は、耐スラグ性の向上に効果をもつ。3wt%未満では添加による効果がない。40wt%を超えると、溶銑に対する耐食性に劣る。

【0017】アルミナは、耐食性および容積安定性に優れた耐火原料である。具体例としては、焼結アルミナ、電融アルミナ、ばん土頁岩、ボーキサイトなどから選ばれる1種以上が使用できる。また、微粉部には仮焼アルミナを用いることもできる。その割合は、10wt%未満では耐食性に劣り、85wt%を超えると耐スポーリング性が低下する。

【0018】揮発シリカは金属シリコン、フェロシリコンやジルコニア等を生産する際発生する気化したシリカが冷却して生成される超微粉シリカである。シリカフラワーあるいはマイクロシリカなどの商品名で市販されている。その効果は不定形耐火物の施工水分を減少させ、施工体の緻密性を高めることにある。添加量は耐火骨材100wt%に対する外掛けで、1wt%未満では前記の効果がなく、6wt%を超えると施工体の通気性が阻害されて乾燥性に劣る。

【0019】金属ファイバーは、鋼および／またはステンレス鋼のものを使用する。これは、これらの金属ファイバーが800℃程度以下では高強度であり、1200℃を超える高温域では強度が低下することで、ロー石がもつ不可逆的変態膨張や易クリープ性などの特性を阻害しないためである。

【0020】鋼ファイバーあるいはステンレス鋼ファイ

バーの中でも、Alを0.5～5wt%含有する耐酸化性により優れたステンレス鋼ファイバーがより好ましい。Alを含有する金属ファイバーは1200℃を超える高温域でも酸化劣化が少ないため、不定形耐火物の使用期間内にその添加効果が失われることがない。Alの含有量が0.5wt%未満では金属ファイバーの耐酸化性が不十分であり、5wt%を超えると金属ファイバーの耐熱性が低下し好ましくない。

【0021】金属ファイバーの形状は特に限定するものではなく、例えばストレート形、波形、ドックボーン形などが使用できる。断面形状は円形、多角形などのいずれでもよい。直径は0.1～2mm、長さは直径に合わせて例えば5～40mmとする。

【0022】金属ファイバーの配合量は、耐火骨材100wt%に対する外掛けで1wt%未満では亀裂・剥離防止の効果がなく、5wt%を超えると施工性が低下する。結合剤の種類・割合については従来材質と特に変わらない。例えばアルミナセメント、マグネシアセメント、珪酸ソーダ、シリカゾル、リン酸アルミニウムなどから選ばれる1種以上を使用する。必要に応じて、さらに硬化剤を添加する。また、分散剤、乾燥爆裂防止剤、粘土、有機ファイバー、硬化遅延剤、焼結剤、酸化防止剤などを適量添加してもよい。分散剤としては、例えば縮合リン酸塩、カルボン酸やその塩、リグニンスルホン酸塩などを耐火骨材100wt%に対する外掛けで0.01～0.5wt%程度添加する。乾燥爆裂防止剤の具体例は、金属アルミニウムなどの金属粉、アゾジカルボンアミドなど有機発泡剤であり、耐火骨材100wt%に対して好ましくは5wt%添加する。

【0023】本発明の不定形耐火物は、炭素を配合すると、さらに耐用性が向上する。これは、炭素が溶銑・スラグと濡れにくいためである。

【0024】ここで使用する炭素の具体例は、石油ピッチ、石炭ピッチなどのピッチ類、フェノール樹脂、フラン樹脂などの樹脂類、リン状黒鉛、土状黒鉛などの天然黒鉛（表面処理品を含む）、カーボンブラック、人造黒鉛などであり、これらから選ばれる1種以上とする。その割合は、耐火骨材100wt%に対する外掛けで10wt%以下、好ましくは1～7wt%である。10wt%を超えて配合すると、施工後の気孔率が高くなり、耐食性が低下する。

【0025】本発明による不定形耐火物の施工は、流し込みによって行われ、その後、乾燥・予熱を経て使用される。しかし、乾燥・予熱で500℃以上に加熱されると組成中の炭素あるいは炭化珪素が酸化され、内張りの気孔率が高くなる結果、耐食性の低下傾向が認められる。酸化されやすい炭素を配合した材質が、特にこの傾向が著しい。

【0026】そこで、本発明の不定形耐火物を用いた溶銑容器の内張りは、その表面を酸化防止剤で被覆するこ

とにより、乾燥予熱時の酸化を防止することが好ましい。

【0027】内張りの被覆に使用する酸化防止剤は、例えばヘキサメタリン酸ソーダなどのリン酸塩、珪酸ソーダ・珪酸カリウムなどの珪酸塩、硼珪酸ガラス・リン酸ガラスなどのガラス類、硼砂・ $B_4C$ などの硼化物含有物などから選ばれる1種以上に、必要に応じてアルミナ・ロー石・珪石などの耐火性無機質粉あるいは炭化珪素粉、炭素粉などを混合したものである。

【0028】酸化防止剤の被覆は、例えば水で混練するなど被覆しやすい形態にした後、刷毛や鋏で塗り付けた

り、吹付機を用いての吹付で行う。被覆厚さは、好ましくは1～10mmである。

【0029】

【実施例】以下に本発明実施例とその比較例を示す。表1は、各例で使用した耐火骨材の化学成分である。表2は、各例の不定形耐火物組成とその試験結果である。また、実機試験の一部において、内張りに対する酸化防止剤の被覆試験結果も合わせて示す。

【0030】

【表1】

耐火骨材の化学分析値 (wt%)

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC	L.O.I
ロー石	71.8	0.8	21.2	0.8		4.6
焼結アルミナ	0.2	tr	99.3	0.1		0.1
電融アルミナ	1.4	2.1	95.7	0.1		0.1
ボーキサイト	6.5	3.2	88.2	1.8		0.3
炭化珪素					96.1	

【0031】

【表2】

			実 施 例					
			1	2	3	4	5	6
不定形耐火物の配合組成	ロー石	6mm ～ 1mm	20	40	5	20	40	20
	〃	1mm 以下		10	10	10	10	
	焼結アルミナ	5mm ～ 1mm	30	10				30
	〃	1mm 以下	20	10				20
	〃	0.1mm 以下	10	10	20	10		10
	電融アルミナ	5mm ～ 1mm			45		10	
	〃	1mm 以下			10		10	
	ボーキサイト	3mm ～ 1mm				15		
	〃	1mm 以下				10		
	炭化珪素	3mm ～ 1mm				15	10	
	〃	0.15mm 以下	20		10	20	20	20
	揮発シリカ		(2)	(3)	(5)	(2)	(3)	(2)
	鋼ファイバー		(4)					
	ステンレス 鋼ファイバー (SUS304)			(2)		(3)	(3)	
wt %	Al 3% 添加ステンレス 鋼ファイバー				(2)			(2)
	石炭ビッチ	0.5mm 以下					(3)	(3)
	リン状黒鉛	0.5mm 以下						(3)
	アルミナセメント		(4)	(4)	(2)		(3)	(3)
	シリカゾル					(2)		
	分散剤 (ヘキサメタリン酸ソーダ)		(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)
試験	残存線変化率 (%)		+1.32	+3.15	+0.90	+2.05	+2.85	+1.12
	耐食性 (侵食寸法比)		1.00	1.25	0.92	1.20	1.15	0.90
	耐スボール性 (亀裂発生状況)		無	無	無	無	無	無
	実機 亀裂発生状況		無	—	無	—	無	無
	耐用寿命 (耐用回数)		380	—	430	—	530	560

※1：配合物において、金属ファイバーの寸法はいずれも径が1mm、長さ25mmである。

※2：配合物割合において、( ) 内の数値は外掛けwt%である。

【0032】

【表3】

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
不定形耐火物の配合組成	ロー石	6mm ~ 1mm		50	20	20	40	20
	〃	1mm 以下		20			10	
	焼結アルミナ	5mm ~ 1mm	40		30	30		
	〃	1mm 以下	25		20	20		10
	〃	0.1mm 以下	15	10	10	10		10
	電融アルミナ	5mm ~ 1mm					10	
	〃	1mm 以下					10	
	炭化珪素	3mm ~ 1mm					10	30
	〃	0.15mm 以下	20	20	20	20	20	30
	揮発シリカ		(2)	(2)	(2)	(2)	(3)	(2)
	メタルファイバ-SUS310		(2)	(2)		(7)		
	Al添加メタルファイバ							(2)
	7Mメタルファイバ						(3)	
	石炭ピッチ	0.5mm 以下				(3)	(2)	
wt %	鱗状黒鉛	0.5mm 以下					(3)	
	アルミナセメント		(4)	(4)	(4)	(4)		(4)
	シリカゾル						(3)	
	ヘキサリン酸ソーダ		(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)
試験	残存線変化率 (%)		-0.03	+3.92	+1.32	+1.28	+3.10	+1.22
	耐食性 (侵食寸法比)		0.80	2.15	0.98	2.03	1.15	0.93
	耐スポール性 (亀裂発生状況)		大	無	大	無	大	無
	実機 亀裂発生状況		大	—	大	—	—	無
	機 耐用寿命 (耐用回数)		198	—	200	—	—	250

※ 1 : 配合物において、金属ファイバーの寸法はいずれも径が 1 mm、長さ 25 mm である。

※ 2 : 配合物割合において、( ) 内の数値は外掛け wt % である。

【0033】残存線変化率；JIS-R2554に準じて測定した。

【0034】耐食性；ドラム回転侵食試験法で行った。銑鉄と高炉スラグを重量比で1対1とした侵食剤を使用し、1500℃×3時間の侵食試験後、溶損寸法を測定し、実施例1の溶損寸法を1とした比で示す。

【0035】耐スポール性；内径1000mmの金属性円筒に不定形耐火物を流し込み施工で厚さ150mmの内張りを形成し、乾燥後、酸素-プロパンバーナーで1000℃で1時間加熱した。ついで、2時間自然冷却した後、同バーナーで1500℃まで昇温し、20分保持後、30分冷却した。ついで、1500℃まで昇温して保持し、20分経過後、30分冷却する。前記の1500℃の昇温時からの操作を30回繰り返す。不定形耐火物表面の亀裂発生状況を調べた。

【0036】実機試験；300t溶銑鍋の側壁に流し込み施工し使用し、亀裂発生状況と耐用寿命を試験した。表中、「—」は実機試験しなかったことを示す。

【0037】本発明実施例による不定形耐火物はいずれも残存膨張性を示し、耐食性にも優れている。しかも、耐スポール性にも優れた効果が得られた。その結果、実機試験において、亀裂の発生がなく、従来材質に相当する比較例3に比べて約2〜3倍の耐用寿命が得られた。また、中でもアルミニウムを含有したステンレス鋼ファイバーを使用したもの、あるいは炭素を添加した材質は、耐用寿命において特に優れている。

【0038】これに対して、ロー石を配合しない比較例1は、耐食性には優れているが残存収縮を示し、耐スポール性に劣る結果、実機試験において亀裂の発生が著し

く、耐用寿命に劣る。比較例2はロー石の配合量が本発明の限定範囲より多く、耐食性に劣る。比較例3は、金属ファイバーを添加しておらず、耐スポール性に劣る。比較例4は、金属ファイバーの添加量が多く、施工性に劣るために施工体組織が粗雑になり、耐食性に劣る。比較例5は、金属ファイバーがアルミニウムであり、約600℃付近の中温域での強度が低く、亀裂防止効果がなく、耐スポール性に劣る。比較例6は、炭化珪素の配合量が本発明の限定範囲より多く、耐溶銑性が低下し、実機試験での耐用寿命に劣る。

【0039】また、実施例3あるいは実施例5の不定形耐火物を用いた内張り構造において、リン酸ガラス50wt%および珪石粉50wt%よりなる酸化防止剤を水練りし、内張り表面に厚さ約3mmで被覆した。乾燥・予熱後、不定形耐火物の表面状況を調べた結果、酸化が認められず、酸化防止剤の被覆効果が確認された。

【0040】

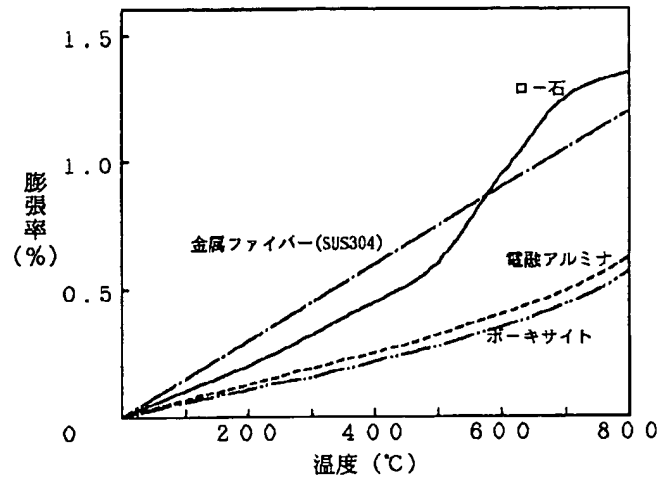
【発明の効果】以上のように、本発明による不定形耐火物は溶銑容器内張りにおいて、亀裂および剥離を防止し、優れた耐用性を示す。その結果、不定形耐火物をもつ築炉作業の省力化、炉材源単価の低減などの効果が十分に発揮されることになり、その工業的価値はきわめて大きい。

【図面の簡単な説明】

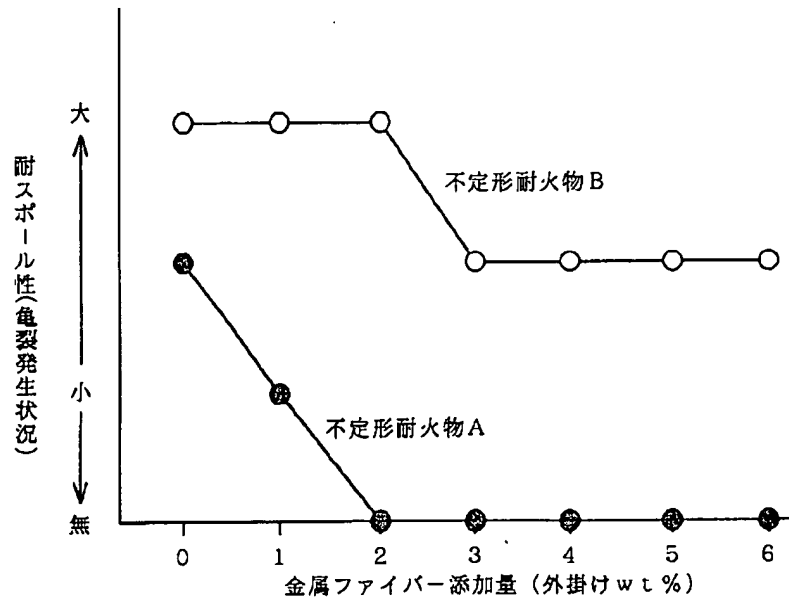
【図1】金属ファイバー、ロー石、電融アルミナおよびボーキサイトの熱膨張率を示したグラフ。

【図2】不定形耐火物の金属ファイバーの添加量と耐スポール性との関係を示したグラフ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 孝  
兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号  
ハリマセラミック株式会社内

(72)発明者 吉本敏和  
兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号  
ハリマセラミック株式会社内